Ueber

Bestandteile der Blüten von Althaea rosea.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 19. Januar 1904

von

Wilhelm Crecelius

aus Frücht.

München 1904

Druck von M. Ernst, Senefelderstrasse 4.

Ueber

Bestandteile der Blüten von Althaea rosea.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 19. Januar 1904

von

Wilhelm Crecelius

aus Frücht.

AKAD. LANDWIRT BERLIN

München 1904

Druck von M. Ernst, Senefelderstrasse 4.

Den lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Althaea rosea[1]), Stockrose, schwarze Malve, eine zur Familie der Malvaceae gehörende stattliche, bis 3 m hohe Staude, ist auf Hügeln und Bergen Italiens, Griechenlands, Syriens und benachbarter Länder einheimisch und wird im grössten Teile Europas bis Throndhjem in Norwegen ihrer in mancherlei Farben und Formen abwechselnden Blumen wegen kultiviert. Als Handelspflanze zieht man die Stockrose bei Nürnberg und in Württemberg und besitzen diese Blüten eine schwärzlich-violette Farbe.

Die Angaben der Literatur über Untersuchungen der Blütenbestandteile, speziell des Farbstoffes, der Stockrose sind von geringer Zahl und hat E. Kopp[2]) als Erster sich mit Darstellung und Eigenschaften des Farbstoffes näher beschäftigt. Er berichtet darüber folgendes:

Um den Farbstoff auszuziehen, behandelt man die Blumen mit kochendem Wasser, nachdem man die unteren Enden der Blumenblätter, welche keinen Farbstoff enthalten und dem Auszug zuviel Schleim mitteilen würden, entfernt hat. Der mit destilliertem Wasser gemachte, durch ein Tuch geseihte Auszug

---

[1]) Fluckiger, Pharmacog. des Pflanzenreichs.

[2]) Bull. de la soc. d'enc. Juni 1860, 332.
Dingl. polytechn. Journ. 158, 59.
Polytechn. Centralbl. 1860, 1540—42.
Polytechn. Notizbl. 1861, 26.
Chem. Centralbl. 1860, 958.

bildet eine klare Flüssigkeit, welche, wenn konzentriert, etwas schleimig ist. Sie hat eine rotviolette Farbe, welche durch Säuren in carmoisinrot verwandelt wird. Zusatz von Alkali macht die Farbe wieder violett und darauf grünlichblau. Alkali, zu dem reinen Auszug gesetzt, macht denselben sofort grün. Der Farbstoff ist in Alkohol sehr leicht löslich und löst sich auch, aber nicht so leicht, in Aether. Diese Lösungen besitzen eine schöne Purpurfarbe. Der Farbstoff löst sich unverändert in Schwefelsäure, selbst bei 60—80°. Der weingeistige Auszug enthält viel weniger Unreinigkeiten als der wässerige und gibt beim Eindampfen im Wasserbade einen schwärzlichen Rückstand von harzigem Aussehen, welcher in Wasser sich fast ganz auflöst, nämlich nur einige fettige und harzige Teile zurücklässt. Diese Lösung scheint den Farbstoff fast rein zu enthalten. Es war aber doch bisher nicht möglich, den Farbstoff in Krystallen oder überhaupt in einer zur Analyse hinreichenden Reinheit daraus zu gewinnen.

Nach einer Zeitschrift[1]) soll der Farbstoff nur schwierig und unvollkommen aus den Blüten durch starken Weingeist sich ausziehen lassen, weil er von Schleim umhüllt ist, der ihn vor der auflösenden Wirkung des Alkohols schützt. Beim Vermischen des wässerigen Auszuges der Malvenblüten mit Alkohol reisst der niederfallende Schleim fast allen Farbstoff mit sich und die wässerig-weingeistige Flüssigkeit bleibt nur noch schwach violett-rot gefärbt. Besser als durch reinen Alkohol soll er sich durch Alkohol ausziehen lassen, der mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt ist. Dieser Auszug, rein rot gefärbt, nimmt, wenn man die Schwefelsäure durch Baryum-

[1]) Bayr. Kunst- und Gewerbebl. 1861, 133.

karbonat abstumpft, eine prachtvoll violette Farbe an. Um ihn so vollständig als möglich und frei von Schleim auszuziehen, eigne sich am besten Wasser, dem man etwas Weingeist, 1/3 des Volumens, zugesetzt habe. Nach derselben Quelle kann der Farbstoff durch konzentrierte Schwefelsäure ausgezogen werden, wenn man die Blüten mit der Säure zu einem Brei anrührt.

C. Zay[1]) erwähnt das im Handel befindliche Extrakt Vegetalin, welches durch Digestion der Blüten mit kaltem Wasser und Eindampfen gewonnen wird. Die trockenen Extrakte seien braunrot gefärbt, sodass sie fast schwarz erscheinen und hykroskopisch. Sie pulverisieren schlecht und enthalten ein in siedendem Aether wenig lösliches Harz.

Vorstehende Untersuchungen wurden von den verschiedenen Autoren ausgeführt mit dem Grundgedanken einer Verwendung des Farbstoffes in unserer Färbereitechnik. Sie beschränken sich hauptsächlich auf die Herstellung eines rohen wässerigen oder weingeistigen Extraktes, das noch mit fettigen und harzigen Bestandteilen verunreinigt war und ausserdem mehr oder weniger Pflanzenschleime enthielt. Vorliegende Arbeit wurde begonnen, um einerseits einen einheitlichen Farbkörper zu erhalten und dessen Natur näher kennen zu lernen, andererseits um etwaige weitere Blütenbestandteile zu charakterisieren.

A. Alkohol-Extrakt.

Darstellung des Farbstoffes.

Zur Verwendung gelangten trockene und zerkleinerte Blüten, die von den Kelchen befreit waren. Wie schon Kopp fand, eigneten sich Wasser oder verdünnte Schwefelsäure wenig als Extraktionsmittel

[1]) Chem. Centralbl. 1900, 2, 126.

und wurden deshalb Versuche mit Weingeist von verschiedener Stärke angestellt. Es zeigte sich bald, dass der Farbstoff leicht an 80 % Alkohol in der Wärme abgegeben wurde. Zuvor mussten jedoch die Blüten von ihren fettartigen Bestandteilen befreit werden, was sich durch Behandeln mit Petroläther erreichen liess. Die Herstellung dieser beiden Auszüge übernahm im Grossen aus 25 Kilo Blüten die Firma Gehe & Cie. in Dresden in liebenswürdiger Weise. Das Alkohol-Extrakt enthält neben dem Farbstoff noch klebrige und harzige Substanzen. Es wurde zunächst zur Trockne gebracht und mit Wasser aufgenommen, wobei der grösste Teil der schmierigen Massen ungelöst blieb und durch Filtration im Dampftrichter entfernt wurde. Eine weitere Reinigung gelang durch Zusatz von 50 % Eisessig zur wässerigen Lösung, wodurch sich nach mehrtägigem Stehen erneute Mengen jener harzigen Verunreinigungen zu Boden setzten und beseitigt werden konnten. Die erhaltene klare, dunkelrote Flüssigkeit wurde mit neutralem Bleiacetat in grossem Ueberschuss ausgefällt. Durch gelindes Erwärmen setzte sich der dunkelgrüne Niederschlag bald zu Boden und konnte an der Saugpumpe abfiltriert werden. Das Filtrat besass schwach rötliche Farbe und reduzierte Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Der Niederschlag, welcher eine reduzierende Substanz scheinbar mechanisch eingeschlossen enthielt, musste sehr oft mit kochendem destilliertem Wasser ausgewaschen werden. Hierbei nimmt das Filtrat eine immer hellere Farbe an und bleibt schliesslich schwach grün gefärbt, da die Bleiverbindung etwas in heissem Wasser löslich ist. Der noch feuchte Niederschlag färbte sich beim Stehen an der Luft bald bräunlich und musste deshalb sofort mit destilliertem Wasser angerieben werden. Zur feineren Verteilung wurde er noch durch

ein engmaschiges Tuch gedrückt und darauf durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Letzteres geschah in der Kälte, da beim Erwärmen das Gas zerstörend auf den Farbstoff einwirkte und das Filtrat nur blassrote Farbe hatte. Auch wurde das Einleiten langsam und unter Umrühren vorgenommen, bis eben ein kleiner Ueberschuss vorhanden war. Ist die Flüssigkeit nicht völlig mit dem Gas gesättigt, so erhält man in dem blanken Filtrate durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder einen schwarzen Niederschlag, da sich lösliche Bleifarbstoffverbindungen gebildet hatten. Nach Abfiltrieren des Schwefelbleies verblieb eine dunkelrote Flüssigkeit, aus welcher zunächst der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstromes entfernt wurde, um dann auf dem Wasserbade bis zur zähen Konsistenz eingedampft zu werden. Im evakuierten Exsiccator liess sich der letzte Rest von Feuchtigkeit entziehen.

Zur weiteren Reinigung wurde der trockene Farbstoff in Aceton gelöst und nach dem Filtrieren langsam unter Umrühren in absoluten Aether eingegossen. Hierbei fällt der Farbstoff in voluminösen violettroten Flocken aus, die sich mit einer Mischung von 2 Teilen Aether und 1 Teil absolutem Alkohol leicht auswaschen lassen. Eine kleine Menge bleibt in der Acetonäthermischung gelöst und fällt selbst auf Zusatz von mehr Aether nicht mehr aus.

Der so gewonnene Farbstoff stellt eine violettrote amorphe Masse dar, welche völlig ausgetrocknet leicht pulverisierbar ist, schlecht getrocknet aber an der Luft bald Feuchtigkeit anzieht und klebrig wird. Er löst sich in Wasser, Methyl-, Aethylalkohol, Aceton, Anilin und Pyridin mit dunkelroter Farbe, unlöslich ist er in Aether, Petroläther, Chloroform, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff uud Benzol. Die wässerige Lösung besitzt

stark saure Reaktion und zeigt folgendes Verhalten gegen einige Reagenzien:

Mit Alkalicarbonaten entstehen grüne Fällungen. Cyankalium oder Ammoniak färben die Lösung grün, auf weiteren Zusatz braun werdend; mit Säuren kehrt die ursprüngliche Farbe wieder. Mit Hydroxyden der Erdalkalien bilden sich grüne unlösliche Niederschläge, die sich nur durch Säuren zersetzen lassen. Natriumthiosulfat bewirkt nach längerem Stehen oder beim Erwärmen Entfärbung. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert. Durch Schütteln des Farbstoffes mit Zinkstaub und Säure tritt keine Reduktion ein, ebenso auch nicht in alkalischer Lösung. Beim Erhitzen mit Chlorzink entsteht eine rote Schmelze, die sich in Wasser unter Abscheidung violetter Flocken löst. Bromwasser erzeugt einen gelben Niederschlag.

Säuren vermehren im allgemeinen die Rotfärbung, ausgenommen konzentrierte Salpetersäure, welche den Farbstoff unter Gelbfärbung völlig zerstört. Bemerkenswert ist das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Bringt man etwas trockenen Farbstoff mit dieser Säure zusammen, so findet allmählich Lösung statt unter deutlicher Erwärmung. Verdünnt man mit Wasser unter Kühlung nach mehrstündigem Stehen und filtriert, so erhält man ein farbloses Filtrat. Der Farbstoff hat eine Veränderung erlitten, indem vielleicht ein Sulfurierungsprodukt entstanden ist. Dieses war jedoch sehr unbeständig und trotz der verschiedensten Versuche nicht zu isolieren; es löste und zersetzte sich beim Auswaschen zur Entfernung der freien Schwefelsäure mit Wasser. Auch die Bindung der freien Säure mittelst der Carbonate von Calcium, Baryum oder Blei führte zu keinem Ergebnis.

In der verdünnten neutralisierten Farblösung entstanden mit Metallsalzen Niederschläge. Neutrales Blei-

acetat erzeugt eine dunkelgrüne Fällung, das Filtrat ist grünlich, weil die entstehende Essigsäure lösend einwirkt; basisches Bleiacetat fällt gelbgrün mit farblosem Filtrat. Kupferacetat ruft einen dunkelgrünen Niederschlag hervor. Mit Kupfervitriol bildet sich eine grünliche Lösung, die mit Ammoniak im Ueberschuss in dunkelgrün übergeht. Zinnchlorür giebt eine intensive Rotfärbung unter Abscheidung roter Flocken beim Stehen. Merkuronitrat färbt ebenfalls rot, molybdänsaures Ammon violett. Mandelins Reagenz, eine Lösung von vanadinsaurem Ammon in Schwefelsäuremonohydrat, löst mit roter Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser schön violett werdend. Eisenchlorid färbt die Lösung grünlichbraun ohne Bildung eines Niederschlages.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. angewandte Substanz 0,1292
$CO_2 = 0{,}2385$ C = 50,34%
$H_2O = 0{,}0727$ H = 6,29%

II. angewandte Substanz 0,1866
$CO_2 = 0{,}3456$ C = 50,51%
$H_2O = 0{,}1043$ H = 6,25%

Die Formel $C_{14} H_{21} O_9$ verlangt:

Theorie	Gefunden	
	I	II
C = 50,44%	50,34%	50,51%
H = 6,32%	6,29%	6,25%
O = 43,24%	—	—

Wie später nachgewiesen wird, bildet sich beim Kochen mit Säuren und Alkalien Ameisensäure. Es wurde daher der Farbstoff zur Prüfung auf etwa vorhandene Methoxylgruppen der von Zeisel[1]) angegebenen Methode entsprechend behandelt. Nach dieser werden

[1]) Monatshefte für Chemie 1885, 689.

durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) die in den Methoxylgruppen vorhandenen Methylgruppen in Form von Jodmethyl abgespalten und dieses dann mit alkoholischer Silbernitratlösung in Jodsilber umgesetzt. Aus der Menge des erhaltenen Jodsilbers lässt sich durch Berechnung der Prozentgehalt an Methoxyl feststellen und aus diesem auf die Anzahl der Methoxylgruppen schliessen.

0,3608 Farbstoff lieferten 0,3150 AgJ = 0,04163 Methoxyl = 11,52%. Berechnet wurde für eine Methoxylgruppe der Verbindung 9,31%.

Salze des Farbstoffes.

Die Herstellung von Salzen wurde zunächst in alkoholischer Lösung versucht. Bei Zugabe der betreffenden Basen fanden denn auch Abscheidungen statt, welche jedoch in ihrem Prozentgehalte schwankten und meist weniger Metall enthielten als Verbindungen, die aus wässerigen Lösungen gewonnen wurden. Das Kalium- und Ammonsalz liess sich darstellen durch vorsichtige Neutralisation der konzentrierten wässerigen Lösung mit sehr verdünnter Kalilauge resp. Ammoniakflüssigkeit und Eingiessen in viel absoluten Alkohol. Die Salze scheiden sich aus, werden abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Reinigung kann die wässerige Lösung nochmals mit Alkohol gefällt werden. Die Farbe der trockenen Salze ist grünlichbraun; sie sind verhältnissmässig leichte und an der Luft beständige Körper.

Nach genauer Neutralisation der Farblösung konnten durch Fällen mit den Acetaten von Baryum und Blei die betreffenden Salzverbindungen gemacht werden. Diese stellen grüne Niederschläge dar, welche gut ausgewaschen und getrocknet wurden. Sie sind unlöslich

in Wasser, Alkohol und lassen sich beispielsweise durch Säuren zerlegen.

Die Bestimmung des Metall- resp. Stickstoffgehaltes, sowie die Verbrennung mittelst Bleichromat lieferte folgende Daten:

Kaliumverbindung:

I. angewandte Substanz 0,2020
$K_2SO_4 = 0{,}0465$ K = 10,36%

II. angewandte Substanz 0,2102
$K_2SO_4 = 0{,}0486$ K = 10,40%

ferner:

I. angewandte Substanz 0,1012
$CO_2 = 0{,}1689$ C = 45,51%
$H_2 = 0{,}0496$ H = 5,48%

II. angewandte Substanz 0,1235
$CO_2 = 0{,}2058$ C = 45,45%
$H_2O = 0{,}0608$ H = 5,51%

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_9K$:
C = 45,25% H = 5,42%
K = 10,55% O = 38,78%

Ammoniumverbindung:

I. angewandte Substanz 0,1394
N = 5,1 ccm — 716 mm — 18^0
1 ccm = 1,0868 N = 4,04%

II. angewandte Substanz 0,1642
N = 5,9 ccm — 713 mm — 19^0
1 ccm = 1,0770 N = 3,94%

ferner:

I. angewandte Substanz 0,0872
$CO_2 = 0{,}1529$ C = 47,82%
$H_2O = 0{,}0552$ H = 7,08%

II. angewandte Substanz 0,1023
$CO_2 = 0{,}1806$ C = 4815%
$H_2O = 0{,}0639$ H = 6,99%

Die Formel $C_{14}\ H_{21}\ O_9\ (NH_3)$ verlangt:

C = 47,97%
H = 6,90%
N = 4,01%
O = 41,12%

Baryumverbindung:

I. angewandte Substanz 0,1560
$BaSO_4$ = 0,0781 Ba = 29,47%

II. angewandte Substanz 0,1648
$BaSO_4$ = 0,0819 Ba = 29,25%

ferner:

angewandte Substanz 0,1503
CO_2 = 0,1985 C = 36,02%
H_2O = 0,0553 H = 4,12%

Diese Werte entsprechen der Formel $C_{14}\ H_{19}\ O_9\ Ba$:

C = 35,86%
H = 4,08%
Ba = 29,33%
O = 30,73%

Bleiverbindung:

I. angewandte Substanz 0,2600
$PbSO_4$ = 0,1835 Pb = 48,20%

II. angewandte Substanz 0,1981
$PbSO_4$ = 0,1404 Pb = 48,40%

ferner:

angewandte Substanz 0,1485
CO_2 = 0,1435 C = 26,35%
H_2O = 0,0364 H = 2,74%

Die Formel $(C_{14}\ H_{19}\ O_9)_2\ Pb_3$ fordert

C = 26,23%
H = 2,83%
Pb = 48,46%
O = 22,48%

Bromierung des Farbstoffes.

Versetzt man die wässerige Lösung des Farbstoffes mit Bromwasser, so geht die dunkelrote Farbe derselben bald in gelb über unter Abscheidung gelblicher Flocken. Die so erhaltenen Produkte stimmten jedoch in ihrem Bromgehalte nicht überein und wurde deshalb ein anderes Verfahren gewählt, das besser zum Ziele führte. Am vorteilhaftesten gestaltete sich die Bromierung in schwach verdünnter Eisessiglösung. 20 g Farbstoff wurden in 20 g Eisessig und 5 g Wasser gelöst und nach dem Filtrieren unter Umrühren tropfenweise mit Brom versetzt, wobei eine Temperaturerhöhung stattfindet. Schliesslich fügt man noch einen Ueberschuss an Brom hinzu und stellt das Gemisch in bedecktem Becherglase beiseite. Nach etwa 24stündigem Stehen wurde die noch nach Brom riechende dunkelrote Flüssigkeit mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, wobei sich das Bromprodukt in braunroten Flocken abscheidet. Der Niederschlag liess sich leicht filtrieren und bis zum Verschwinden der Silberreaktion mit kaltem Wasser auswaschen. — Giesst man dagegen die Eisessiglösung in viel Wasser ein, so scheidet sich ebenfalls der Bromkörper ab, derselbe besitzt jedoch eine schleimige Beschaffenheit, weshalb er sich sehr schwierig und langsam filtrieren lässt. Versucht man ihn mit gesättigter Kochsalzlösung zu reinigen, so geht er bei wiederholter Dekantierung zum grössten Teile in Lösung. — Der ausgewaschene Niederschlag wurde nun im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, sodann zur weiteren Reinigung in absolutem Aceton gelöst und die filtrierte Lösung unter Umrühren in Aether eingetragen, wobei sich der Bromkörper in voluminösen Flocken abschied.

Das so erhaltene Produkt stellt nach dem Trocknen ein schweres rotbraunes Pulver dar, welches bei 120°

sich zu zersetzen beginnt. Es ist leicht löslich in Methyl-, Aethylalkohol, Aceton, Pyridin mit dunkelroter Farbe, beim Erwärmen auch in ätzenden oder kohlensauren Alkalien und Ammoniak. Eisessig löst es gelbrot. Unlöslich ist es in Aether, Benzol, Chloroform, Amylalkohol, Wasser. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen reduziert, ebenso ammoniakalische Silberlösung. Gegen Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Säure ist der Körper sehr beständig, ebenso gegen starke Säuren. Konzentrierte Salzsäure bleibt in der Kälte und Wärme ohne Einwirkung. In konzentrierter Salpetersäure ist er kalt schwer löslich, beim Erwärmen entsteht eine rote Lösung, die auf Zusatz von viel Wasser eine Abscheidung von rotgelben Flocken giebt. Konzentrierte Schwefelsäure verhält sich in der Kälte ebenso; die durch Erwärmen erhaltene dunkelbraune Lösung trübt sich auf Wasserzusatz, indem sich braune Flocken absetzen.

Die Analyse ergab folgende Daten:

I. angewandte Substanz 0,1518

$CO_2 = 0{,}1646$ C = 29,57%

$H_2O = 0{,}0424$ H = 3,12%

II. angewandte Substanz 0,1432

$CO_2 = 0{,}1561$ C = 29,73%

$H_2O = 0{,}0420$ H = 3,28%

Die Halogenbestimmung nach Carius lieferte:

I. angewandte Substanz 0,1958

AgBr = 0,1927 Br = 41,88%

II. angewandte Substanz 0,1366

AgBr = 0,1344 Br = 41,87%

Die obigen Werte entsprechen einer Tribromverbindung der Formel $C_{14} H_{18} Br_3 O_9$, welche verlangt:

Theorie	Gefunden	
	I	II
C = 29,47%	29,57%	29,73%
H = 3,18%	3,12%	3,28%
Br = 42,07%	41,88%	41,87%
O = 25,28%	—	—

Wie bereits erwähnt, löst sich der Bromkörper beim Erwärmen in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Säuert man nun diese alkalische Lösung an, so scheiden sich einige bräunliche Flocken aus, während die Flüssigkeit eine rote Farbe annimmt. Es lag die Vermutung nahe, dass durch die Einwirkung des Alkalis eine Veränderung des Bromkörpers eingetreten sein könnte. Um eine etwaige Zersetzung möglichst vollständig zu gestalten, wurden 10 g des Bromkörpers mit 30% Kalilauge längere Zeit gekocht und nach dem Erkalten die klare Lösung mit Salzsäure angesäuert. Der flockige Niederschlag wurde nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen in absolutem Aceton gelöst und durch Eingiessen in Aether gereinigt.

Das so hergestellte getrocknete Produkt besass eine hellere mehr gelbbraune Farbe und zeigte im übrigen ähnliche Eigenschaften wie die ursprüngliche Bromverbindung.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

I. angewandte Substanz 0,0854
CO_2 = 0,1176 C = 37,56%
H_2O = 0,0327 H = 4,28%

II. angewandte Substanz 0,1250
CO_2 = 0,1724 C = 37,61%
H_2O = 0,0497 H = 4,45%

Die Brombestimmung lieferte:

I. angewandte Substanz 0,0616
AgBr 0,0258 Br = 17,82 %

II. angewandte Substanz 0,1251
AgBr 0.0527 Br = 17,93%

Diese erhaltenen Werte stimmen auf folgende Formel: C_{14} H_{18} Br $(OH))_2$ O_9, welche verlangt:

	Theorie	Gefunden I	Gefunden II
C	= 37,83%	37,56%	37,61%
H	= 4,53%	4,28%	4,45%
Br	= 18,01%	17,82%	17,93%
O	= 39,63%	—	—

Durch das Kochen mit konzentrierter Kalilauge tauschten sich somit zwei Bromatome gegen zwei Hydroxylgruppen aus. Um eventuell auch noch das letzte Bromatom zu entfernen, wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd im Einschlussrohr zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. Es zeigte sich jedoch, dass der grösste Teil des Silberoxydes zu Metall reduziert und so der Versuch vereitelt wurde.

Acetylierung des Farbstoffes.

Einige Gramm des Farbstoffes wurden zunächst mit der achtfachen Menge Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Nach mehrstündigem Kochen war jedoch der grösste Teil des Farbstoffes noch unverändert vorhanden; beim Abfiltrieren des gelösten Teiles und Eingiessen in Wasser fand nur eine geringe Ausscheidung gelblicher Flocken statt.

Es wurden deshalb Versuche mit Acetylchlorid gemacht, das bei Gegenwart von Natriumacetat und Erwärmen ebenfalls nur geringe Mengen des Farbkörpers acetylierte.

Am besten bewährte sich die Acetylierung in Pyridinlösung, welche sowohl eine grössere Ausbeute, als auch gleichmässig zusammengesetzte Produkte ergab.

Der Farbstoff wurde in der sechsfachen Menge Pyridin kalt gelöst und die Lösung in mehrere kleine Portionen geteilt, sodass also jede ungefähr 1 g Farbstoff enthielt. Diese Vorsicht erwies sich als nötig infolge der starken Erhitzung bei Zugabe von Acetylchlorid, wodurch eine mehr oder weniger braun gefärbte Verbindung resultierte. Um ein möglichst hellgefärbtes Präparat zu bekommen, wurde das Acetylchlorid nur tropfenweise und unter ständigem Umrühren der durch Eis gekühlten Farblösung zugesetzt. Die entstehende Salzsäure wird von dem Pyridin gebunden und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von salzsaurem Pyridin. Bei weiterem Zusatz von Acetylchlorid wird die Mischung wieder dünnflüssiger und nachdem noch ein genügender Ueberschuss dieses hinzugefügt war, wurde 24 Stunden beiseite gestellt. Die entstandene gelbbraune Flüssigkeit wurde nun unter Umrühren langsam in viel verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wodurch sich die Acetylverbindung in Flocken abscheidet. Nach dem Filtrieren und sorgfältigen Auswaschen wurde im Exsiccator getrocknet und zur weiteren Reinigung in sehr wenig Eisessig gelöst, aus welchem zugesetzter Aether das Präparat voluminös ausfallen liess.

Das so erhaltene getrocknete Produkt ist ein rötliches, sehr leichtes, stäubendes Pulver, welches bei 130° unter Dunkelfärbung sich zersetzt. Es ist löslich bei gewöhnlicher Temperatur in Methyl-, Aethylalkohol Aceton mit gelbroter Farbe, in Eisessig dunkelrot. Wasser und ätherische Flüssigkeiten lösen es nicht.

Konzentrierten Säuren gegenüber scheint der Körper ziemlich beständig zu sein. Mit Schwefelsäure entsteht in der Kälte eine dunkelrote Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser erst nach längerem Stehen rötliche Flocken abscheidet. Starke Salzsäure löst ihn mit rotgelber Farbe, auf Wasserzusatz setzt er sich

wieder ab; das Filtrat ist farblos. Kalte konzentrierte Salpetersäure nimmt ihn mit hellroter Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser gelbe Flocken und farbloses Filtrat; beim Kochen jedoch wird die Verbindung zerstört und man erhält nach Wasserzusatz eine klare farblose Flüssigkeit ohne jegliche Ausscheidung. In Kalilauge löst sie sich mit dunkelroter Farbe.

Die Elementaranalyse ergab:

I. angewandte Substanz 0,1786
$CO_2 = 0{,}3441$ C = 52,55%
$H_2O = 0{,}0939$ H = 5,88%

II. angewandte Substanz 0,1932
$CO_2 = 0{,}3717$ C = 52,47%
$H_2O = 0{,}1001$ H = 5,79%

Diese Werte entsprechen einer Triacetylverbindung der Formel $C_{20}\ H_{27}\ O_{12}$, welche verlangt:

Theorie	Gefunden	
	I	II
C = 52,27%	52,55%	52,47%
H = 5,92%	5,88%	5,79%
O = 41,81%	—	—

Zur Abspaltung der Acetylgruppen und Bestimmung derselben wurde eine abgewogene Menge des Körpers im Fraktionskolben mit starker Kalilauge unter gelindem Erwärmen verseift und nach dem Uebersättigen mit Phosphorsäure am absteigenden Kühler destilliert. Die Verschlüsse müssen sämtlich aus Gummi bestehen, um einer Absorption des Destillates vorzubeugen; auch taucht der Vorstoss in wenig Wasser ein, damit die anfangs übergehenden Dämpfe gebunden werden. Man destilliert ziemlich weit ab, füllt den Rückstand wiederholt mit Wasser auf, solange noch sauer reagierende Bestandteile übergehen. Alsdann titriert man mit 1/10 Normalkalilauge das saure Destillat.

Da sich bei diesem Vorgang infolge Zersetzung des Farbstoffes durch die Kalilauge auch geringe Mengen anderer flüchtigen Säuren bilden, so wurden zur Gegenbestimmung 3 g reinen Farbstoffes auf die gleiche Weise behandelt. Zur Sättigung erforderte das Destillat nur 2 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge, sodass der Fehler für 0,3 g der Acetylverbindung ohne Einfluss ist. Die Bestimmung der Acetylgruppen lieferte:

I. angewandte Substanz 0,3186

$^1/_{10}$ KOH = 20,5 ccm CH_3CO = 0,08819

CH_3CO = 27,68%

II. angewandte Substanz 0,4250

$^1/_{10}$ KOH = 27,4 ccm CH_3CO = 0,11808

CH_3CO = 27,77%

Die obige Triacetylverbindung

$C_{11}H_{18}(3\,CH_3CO)O_9$ erfordert 28,09% CH_3CO.

Regeneration des Farbstoffes aus der Acetylverbindung.

Um einer etwaigen Zerstörung des Farbstoffmoleküls vorzubeugen, wurde zunächst versucht mit frisch gefälltem Bleihydroxyd die Acetylgruppen abzuspalten. Dieses blieb jedoch selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung, da das Filtrat wasserhell war. Eine andere Probe mit Magnesia und Wasser angerieben, färbte sich beim Erwärmen schwach rötlich, während noch der grösste Teil der Verbindung in dem Gemische unangegriffen zu erkennen war.

Bessere Resultate gab die Verseifung mit verdünnter Kalilauge, welche den Körper gleichmässig löste. Nach einer Stunde wurde mit verdünnter Essigsäure übersättigt und es entstand eine dunkelrote Lösung, die, vorsichtig neutralisiert, mit Bleiacetat einen dunkelgrünen Niederschlag lieferte. Letzterer wird gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das

erhaltene dunkelrote Filtrat ergab nach dem Eindampfen und Trocknen folgende Analyse:

I. angewandte Substanz 0,0524
$CO_2 = 0{,}0960$ C = 49,97%
$H_2O = 0{,}0291$ H = 6,21%
II. angewandte Substanz 0,1498
$CO_2 = 0{,}2753$ C = 50,12%
$H_2O = 0{,}0833$ H = 6,22%

Somit war also annähernd der ursprüngliche Farbstoff wiedergewonnen.

Benzoylierung des Farbstoffes.

Wie bei der Acetylierung wurden auch hier zuvörderst Versuche angestellt, indem einige Gramm Farbstoff innig mit der sechsfachen Menge Benzoylchlorid verrieben und dann im Kölbchen am Rückfluss kühler zehn Minuten lang gekocht wurden. Bei dem darauf folgenden Eingiessen des gelösten Teiles in Wasser oder Alkohol zeigte sich, dass nur ein verschwindend kleiner Teil des Farbstoffes von dem Säurechlorid angegriffen worden war.

Die nun angewandte Pyridinmethode ergab keinerlei Resultate, da das Benzoylchlorid ohne jegliche Einwirkung auf den Farbkörper blieb.

Besser bewährte sich die Schotten-Baumannsche Reaktion, wenngleich auch nach dieser die Ausbeute eine verhältnismässig geringe war. Zehn Gramm Farbstoff wurden in 50 ccm Wasser gelöst, sodann mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und unter Umrühren und gelindem Erwärmen langsam Benzoylchlorid zugegeben. Bald findet hierbei eine sehr lebhafte Reaktion statt infolge Zersetzung des Chlorides, die Flüssigkeit gerät ins Sieden und die Benzoylierung ist vor sich gegangen. Beim Erkalten scheidet sich reichlich Benzoesäure in Krystallen ab und wird zur Entfernung dieser zunächst mehrmals mit viel Wasser

ausgekocht und stets von der sich ölartig zu Boden setzenden Benzoylverbindung abfiltriert. Schliesslich wird das bräunliche Produkt getrocknet und zur Befreiung des letzten Restes an Benzoesäure in absolutem Aceton gelöst und durch Aether ausgefällt. Wird dieses drei- bis viermal wiederholt, so verdunstet der abfiltrierte Aether ohne Rückstand.

Nach dem Trocknen stellt das gewonnene Produkt ein bräunliches, voluminöses, leicht stäubendes Pulver dar, das bei 120° sich zersetzt. Es ist löslich in Eisessig, Aceton, Pyridin und in einem Gemische von Aceton und absolutem Alkohol, dagegen unlöslich in Wasser und ätherischen Flüssigkeiten. Auch in Kalilauge löst sich die Verbindung, auf Zusatz von Säure findet Abscheidung von Benzoesäure statt. In konzentrierter Salzsäure ist sie in der Kälte und Wärme unlöslich, ebenso in Salpetersäure, dagegen entsteht mit starker Schwefelsäure eine rote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser sich unter Abscheidung von Flocken trübt.

Die Verbrennung lieferte:

I. angewandte Substanz 0,2074

$CO_2 = 0{,}4939$ C = 64,95%

$H_2O = 0{,}0942$ H = 5,08%

II. angewandte Substanz 0,1540

$CO_2 = 0{,}3672$ C = 65,03%

$H_2O = 0{,}0703$ H = 5,11%

Es lag eine Tribenzoylverbindung der Formel $C_{14}H_{18}(3C_6H_5CO)O_9$ vor, die erfordert:

Theorie	Gefunden	
	I	II
C = 65,10%	64,95%	65,03%
H = 5,15%	5,08%	5,11%
O = 29,75%	—	—

Die Spaltung des Farbstoffes.

I. Mit Säuren.

Um festzustellen, ob der Farbstoff Glykosidcharakter besitzt, wurden fünf Gramm mit 5% Schwefelsäure zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten und Filtrieren wurde mit frisch gefälltem Baryumkarbonat neutralisiert und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand gab beim Ausziehen mit heissem absolutem Alkohol eine kleine Menge einer schwach gelblichen Baryumverbindung an diesen ab, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und Wiederaufnahme mit Wasser Fehling'sche Lösung sogleich beim Erwärmen reduzierte. Die wässerige Lösung wurde ferner mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in bestimmten Mengen eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Einleitung von Kohlensäure erwärmt. Hierbei scheidet sich die schwer lösliche Hydrazinverbindung in gelben Flocken aus, welche sofort abfiltriert und nach dem Auswaschen getrocknet wurden. Zur Reinigung wurde das Osazon zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und ergab dann als Schmelzpunkt 204°, wodurch also Dextrose zugegen war.

Nachdem auf diese Weise das Vorhandensein eines Glykosides nachgewiesen, wurden zur Untersuchung auf weitere Spaltungsprodukte einige Gramm Farbstoff in einem Kolben, der mit absteigendem Kühler verbunden war, mit der zwanzigfachen Menge verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert. Nach dem Wiederauffüllen mit Wasser auf das alte Volumen wurde die Destillation wiederholt. Beim Erkalten scheidet sich etwas dunkles Harz ab, das in Wasser und Aether unlöslich war und sich in Alkohol löste. Die Flüssig-

keit wurde nun mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, wobei letzterer eine gelbliche Färbung annahm und nach dem Verdunsten kleine gelblich-weisse Krystallnadeln hinterliess. Diese wurden mit Alkohol aufgenommen und mit neutralem Bleiacetat gefällt. Es entstand ein reichlicher hellgelber Niederschlag, der nach dem Auswaschen in Alkohol verteilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das farblose Filtrat wurde vorsichtig zur Trockne verdampft und in verdünntem Alkohol gelöst. Mit verdünntem Eisenchlorid entstand eine blaugrüne Färbung, die auf Sodazusatz blau und dann dunkelrot wurde. Mit Eisenvitriollösung trat eine violette Färbung ein. Ammoniakalische Silberlösung wurde sogleich reduziert und mit Bleiacetat bildete sich ein weisser Niederschlag, welcher sich in Essigsäure wieder löste. Durch diese Reaktionen war die Anwesenheit von Protokatechusäure erwiesen, für welche noch aus einem Sublimationsprodukt der Schmelzpunkt 199° gefunden wurde.

Das wässerige Destillat reagierte neutral und hinterliess Aether, welcher zum Ausschütteln benutzt wurde, nach dem Verdunsten keinen Rückstand. Es besass ferner einen deutlichen Furfurolgeruch ohne jedoch eine Reaktion mit Anilinacetat zu geben oder Silberlösung zu reduzieren.

Andere Säuren wie Salzsäure, Phosphorsäure lieferten ähnliche Resultate; durch Behandlung mit Essigsäure trat keine Veränderung des Farbstoffes ein. Dagegen oxydierte er sich beim Kochen mit stark verdünnter Salpetersäure teilweise zu Oxalsäure; nebenbei entstand reichlich Blausäure, welche überdestilliert und durch Silberlösung nachgewiesen werden konnte.

II. Mit Alkalien.

Ungefähr zehn Gramm Farbstoff wurden mit einer hinreichenden Menge 25% Kalilauge am Rückfluss-

kühler eine Stunde lang gekocht, wobei die Mischung anfangs stark schäumte. Es bildete sich eine klare dunkelbraune Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten mit Aether wiederholt ausgeschüttelt wurde. Hierbei nahm der Aether eine starke Fluorescenz an, sodass er beim durchfallenden Lichte hellgelb und beim auffallenden grünlichblau erschien. Nach dem Verdunsten hinterblieben nur sehr wenige gelbliche Nadeln, die in Alkohol gelöst die gleiche Fluorescenz zeigten. Zur näheren Untersuchung war die Ausbeute zu gering.

Nach Vertreiben des Aethers durch Erwärmen der alkalischen Lösung wurde diese nun mit Phosphorsäure angesäuert und aus einem Kolben mit absteigenden Kühler destilliert, wobei der Kolbeninhalt zweimal mit Wasser auf das alte Volumen ergänzt wurde. Der Rückstand zeigte sich völlig zerstört ohne Farbcharakter und war unlöslich in Wasser.

Das Destillat besass Furfurolgeruch und konnte dieses auch hier durch Reagenzien nicht nachgewiesen werden. Ausserdem machte sich ein stechender und zugleich ranziger Säuregeruch bemerkbar. Die Reaktion war stark sauer und gab eine Probe der wässerigen Lösung mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag. Bei Zusatz von ammoniakalischem Silbernitrat entstand in gelinder Wärme eine graue Abscheidung von metallischem Silber, welche Reaktion von den flüchtigen Säuren nur die Ameisensäure zeigt. Zur Entfernung dieser und Feststellung der anderen Säuren wurde nun siedendheiss mit frisch gefülltem Baryumkarbonat neutralisiert, filtriert und zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft. Es hinterblieb ein schwach gefärbtes Baryumsalz, welches mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Hierbei trat neben dem ranzigen Geruch einer höheren Fettsäure derjenige nach Essigsäure deutlich hervor. Es konnte diese auch nachgewiesen

werden, indem ein kleiner Teil der Flüssigkeit mit Soda neutralisiert, zur Trockne verdampft und der Rückstand im Reagenzrohr mit arseniger Säure erhitzt wurde, wobei sich Kakodyl entwickelte. — Die saure Mischung der Baryumsalze wurde nun zur Oxydation der Ameisensäure mit wenig Kaliumdichromat versetzt und in einem kleinen Kolben mit vorgelegtem Kühler einige Zeit gelinde erwärmt. Als sich keine Kohlensäureentwicklung im vorgelegten Barytwasser mehr bemerkbar machte, wurde mit etwas Wasser verdünnt und der grösste Teil des Kolbeninhaltes überdestilliert. Das Destillat enthielt die flüchtigen Säuren und wurden diese wiederum in der Siedehitze an Baryum gebunden. Die filtrierte blanke Lösung wurde darauf zur Trennung der einzelnen Säuren der fraktionierten Krystallisation unterworfen derart, dass nach dem Eindampfen auf ein bestimmtes Volumen die Flüssigkeit beiseite gestellt wurde. Auf diese Weise scheiden sich die kohlenstoffreicheren Säuren zuerst ab, während die von geringerem Molekulargewichte noch gelöst bleiben. Nach einiger Zeit hatten sich weisse Krystallflitter zu Boden gesetzt, welche auf einem vorher bei 100^0 getrockneten und gewogenen Filter gesammelt wurden. Nach dem Auswaschen wurde wieder bei derselben Temperatur getrocknet, gewogen und so die Menge des erhaltenen Baryumsalzes festgestellt. Aus dem Filtrat wurden durch weiteres Einengen und Krystallisieren noch zwei Fraktionierungen auf die gleiche Art gewonnen. Die trockenen Filter wurden sodann nebst ihrem Inhalt an fettsaurem Baryt in gewogener Platinschale verbrannt, mit konzentrierter Schwefelsäure wiederholt abgeraucht und das gebildete Baryumsulfat gewogen. Es ergab sonach:

Fraktion I:

angewandte Menge 0,0184

$BaSO_4$ = 0,0138 Ba = 44,14%

Fraktion II:

angewandte Menge 0,0022

$BaSO_4$ = 0,0030 Ba = 80,26%

Fraktion III:

angewandte Menge 0,2870

$BaSO_4$ = 0,2618 Ba = 53,69%

Fraktion I und III entsprechen der Butter- und Essigsäure, denn Baryumbutyrat verlangt 44,11% Ba, Baryumacetat 53,80% Ba. Fraktion II scheint mit 80% Ba ein Gemisch beider Säuren zu sein. — Die Bildung von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure war also hiermit festgestellt.

Verwendet man zur Spaltung eine schwächere Kalilauge oder Ammoniaklösung, so erweist sich der Farbstoff ziemlich beständig und es resultieren nach dem Ansäuern kaum sauer reagierende Destillate.

Ein anderes Spaltungsprodukt liess sich erhalten durch Zersetzen des Farbstoffes mittelst 25% Salmiakgeist in einer Druckflasche bei Wasserbadwärme. Zu diesem Zwecke wurden 30 g Farbstoff angewendet und das Erhitzen vier Stunden lang durchgeführt. Nach dem Erkalten wurde geöffnet und die dunkelbraune Lösung in einer Schale vom überschüssigen Ammoniak durch Eindampfen zur Sirupdicke befreit. Nachdem mit Wasser etwas verdünnt war, wurde sodann im Scheidetrichter solange mit viel Aether ausgeschüttelt bis dieser nicht mehr gefärbt war und darauf die gelbe Flüssigkeit zum Verdunsten bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen gelblichen Nadeln lösten sich leicht in Alkohol. Auf Wasserzusatz fiel der Körper in weissen leichten Flocken aus, die sich nach einiger Zeit zu Boden setzten, während die überstehende Flüssig-

keit klar und farblos war. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen wurde das Produkt zur Reinigung nochmals in alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt und wieder getrocknet. Beim Erwärmen mit Kalilauge bildete sich Ammoniak, wonach eine stickstoffhaltige Verbindung vorliegen musste. Des Weiteren gab verdünntes Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die durch Sodalösung von blau in rot überging. Die Vermutung, dass ein Amid der Protokatechusäure sich gebildet habe wurde durch die Elementaranalyse bestätigt, welche ergab:

angewandte Substanz 0,1296
$CO_2 = 0{,}2604$ C = 54,80%
$H_2O = 0{,}0524$ H = 4,52%

Die Stickstoffbestimmung lieferte:

angewandte Substanz 0,1068
9 ccm N — 715 mm — 18^0
1 ccm = 1,0852 N = 9,30%

Die Formel des Protokatechusäureamides $C_7 H_7 O_3 N$ verlangt 54,90% C, 4,61% H, 9,17% N.

Die Bildung dieses Amides lässt die Annahme von dem Vorhandensein einer esterartigen Verbindung der Protokatechusäure gerechtfertigt erscheinen.

Kalischmelze des Farbstoffes.

Fünf Gramm feingepulverter Farbstoff wurden mit der dreifachen Menge reinem Aetzkali verrieben und im Silbertiegel langsam zum Schmelzen erhitzt. Die Masse, anfangs von grünlicher Farbe, färbt sich unter heftigem Schäumen bald braun und giebt nach dem Erkalten mit Wasser eine klare, braune Lösung, welche nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure mehrmals mit Aether ausgeschüttelt wurde. Letzterer nimmt hierbei eine gelbbraune Farbe an und hinterlässt nach dem Verdunsten eine braune Masse, die in Wasser gelöst

und mit verdünntem Eisenchlorid versetzt, sich grün färbte und auf weitere Zugabe von Ammoniak violett wurde. (Reaktion der O-Dioxyverbindungen). Durch kürzeres oder längeres Schmelzen des Farbstoffes mit Kali und nachheriges Ausäthern konnte auch die Reaktion auf Protokatechusäure (mit verdünntem Eisenchlorid blaugrün, durch Soda blau, dann dunkelrot werdend) erhalten werden; Erscheinungen, die sich durch Umwandlung der Protokatechusäure in Brenzkatechin beim Schmelzen mit Kali erklären lassen. In der wässerigen Lösung der Ausätherungsrückstände entstand, nachdem zuvor mit Tierkohle entfärbt war, auf Zusatz von Bleiacetat ein weisser Niederschlag, der, in Alkohol verteilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Nach dem Verdunsten des Alkohols gab der in Wasser gelöste weissliche Körper besonders deutlich obige Eisenchloridreaktionen.

Um eine vollständigere Zersetzung des Farbkörpers herbeizuführen, wurde eine neue Portion mit der fünffachen Menge Aetzkali geschmolzen und die Masse solange erhitzt, bis das anfänglich starke Schäumen nachliess und kleine Gasbläschen sich entwickelten, die aus der Schmelze aufstiegen und mit blassblauer Flamme verbrannten. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gelöst, mit Phosphorsäure übersättigt und zur Abtreibung etwa gebildeter flüchtiger Produkte aus einem Kolben mit vorgelegtem Kühler destilliert. Das Destillat reagierte stark sauer, gab beim Erwärmen mit Alkohol und wenig Schwefelsäure einen angenehmen Geruch nach Fruchtäthern und zeigte mit Ausnahme des Furfurolaromas die nämlichen Eigenschaften wie dasjenige der Spaltung des Farbstoffes mit Kalilauge. Eine Buttersäurebestimmung ergab nach der dort angeführten Methode bei 0,1200 angewandter Substanz 0,0896 $BaSO_4$, einem Gehalte von 43,95 Ba entsprechend.

Die oben beobachtete Gasentwicklung war wahrscheinlich die Folge einer beginnenden Zersetzung von gebildetem ameisensauren und essigsauren Natrium.

Zinkstaubdestillation des Farbstoffes.

Beim Erhitzen des Farbstoffes mit gereinigtem Zinkstaub in einseitig geschlossener Röhre entwickelten sich beträchtliche Mengen brennbarer Gase, die vorwiegend aus Methan bestanden. In einer gut gekühlten Vorlage sammelte sich gleichzeitig eine geringe Menge eines gelben Produktes an, das beim Behandeln mit Aether diesem eine grüngelbe Fluorescenz erteilte und vielleicht einen Kohlenwasserstoff enthielt.

Oxydation des Farbstoffes.

I. Durch sauere Oxydationsmittel.

Eine wässerige Lösung des Farbstoffes färbt sich mit Salpetersäure rasch gelb, wie bereits beobachtet wurde. Einige Gramm wurden nun mit konzentrierter Salpetersäure, die mit wenig rauchender Säure versetzt war, langsam übergossen, da die Masse sich unter Aufbrausen heftig erhitzte, und einen Tag beiseite gestellt. Nach dem Verdampfen der erhaltenen dunkel gelben Flüssigkeit auf dem Wasserbade und Lösen in Wasser resultierte eine intensiv gelbe Flüssigkeit von bitterem Geschmacke, welche mit Essigsäure und Calciumchlorid die Reaktion der Oxalsäure gab. Ein anderer Teil der Lösung zeigte mit Cyankalium eine charakteristische Rotfärbung. Auch konnte durch vorsichtige Neutralisation mit Kaliumkarbonat ein krystallisiertes Salz erhalten werden, das nach dem Trocknen beim Erhitzen verpuffte, Erscheinungen, die auf Anwesenheit von Pikrinsäure beruhen.

Wenig Kaliumdichromat wurde mit einigen Gramm Farbstoff verrieben und in einen Kolben mit Tropf-

trichter und vorgelegtem Kühler gebracht. Durch Zufliessenlassen von verdünnter Schwefelsäure nahm die Reaktion ihren Anfang, das Gemisch färbte sich unter Wärmebildung dunkelgrün. Nachdem die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur nachgelassen, wurde erhitzt und der grösste Teil der Flüssigkeit überdestilliert. In der Vorlage, die anfangs Barytwasser enthielt, bildete sich ein reichlicher Niederschlag von Baryumkarbonat. Es ging also zuerst Kohlensäure über, die wohl zum Teil durch Oxydation von gebildeter Ameisensäure entstanden sein musste. Sodann destillierten Essigsäure und Buttersäure, die in neuer Vorlage mit Wasser aufgenommen wurden. Nach bereits erwähnter Methode wurde eine Baryumbestimmung der beiden Säuren gemacht, welche ergab :

angewandte Substanz 0,0150 für Buttersäure

$BaSO_4 = 0{,}0113$ Ba = 44,34%;

angewandte Substanz 0,2580 für Essigsäure

$BaSO_4 = 0{,}2368$ Ba = 54,02%.

Wird der Farbstoff mit wässeriger Chromsäurelösung vermischt, so bläht sich unter starker Erhitzung die Masse auf; es tritt völlige Zerstörung des Moleküls durch Oxydation ein.

Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bildet sich eine gelbe Lösung. Eine ähnliche Erscheinung rief Baryumsuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure hervor. Beim Ausäthern dieser beiden Lösungen und Verdunsten des Aethers blieben wenige blassgelbe Nadeln zurück, die in Alkohol gelöst und mit Bleiacetat gefällt wurden. Aus dem weissen Niederschlag konnten durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Verdunstenlassen des Filtrates kleine büschelförmige Krystallnadeln

erhalten werden. Die wässerige Lösung war farblos und reagierte stark sauer, auf Zusatz von Ammoniak oder Kalilauge nahm sie eine rotbraune Farbe an und färbte sich mit verdünntem Eisenchlorid grün; ammoniakalische Silberlösung wurde in der Kälte reduziert.

II. Durch alkalische Oxydationsmittel.

Vermischt man den Farbstoff mit Ferricyankaliumlösung und Kalilauge oder mit gelöstem Kaliumpermanganat und Alkali, erwärmt einige Stunden auf 30—40° und lässt dann mehrere Tage stehen, so gelingt es, ein Oxydationsprodukt zu erhalten. Beim Ausschütteln der klaren braungefärbten, alkalischen Lösung mit viel Aether nimmt dieser gelbe Farbe an und hinterlässt beim Verdunsten einen angenehm aromatisch riechenden Rückstand, der bei schwacher Vergrösserung besehen aus vielen nadelförmigen Krystallen sich zusammensetzt. Dieselben lösen sich in Alkohol und auch in heissem Wasser. Letztere Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett und reduziert ammoniakalisches Silber. Bei vorsichtigem Erhitzen des trocknen Körpers zwischen zwei Uhrgläsern sublimierte er durch das eingelegte Filtrierpapier hindurch und setzte sich an der Wölbung des oberen Uhrglases in Form langer, weisser Nadeln an. Der Schmelzpunkt dieser betrug 115°, welcher bestätigt, dass hier die Bildung von Paraoxybenzaldehyd angenommen werden darf.

Konzentrierte Wasserstoffsuperoxydlösung veränderte den Farbstoff nicht, erst bei Zusatz von wenig Kalilauge und längerem Stehen trat allmählich eine Gelbfärbung ein, gleichzeitig fand eine Ausscheidung weisser Flocken statt. Aether, welcher zum Ausschütteln benutzt wurde, hinterliess einen geringen Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

Trockene Destillation des Farbstoffes.

Nach E. Kopp[1]) wird der Farbstoff beim Erhitzen in einer Glasröhre verkohlt, indem ein gelbliches Oel von saurer Reaktion entweicht. Da sich unter den Produkten kein Ammoniak befand, schloss er auf die Abwesenheit von Stickstoff.

Dieser Versuch wurde mit wenigen Gramm Farbstoff in kleiner trockner Retorte vorgenommen, welche mit freier Flamme recht vorsichtig erhitzt wurde. Schon bald begann sich die Masse aufzublähen und bei verhältnismässig niederer Temperatur destillierte eine gelbliche Flüssigkeit über. Nach Wechseln der Vorlage wurde die Temperatur allmählich erhöht und die übergehenden Bestandteile färbten sich stetig dunkler und nahmen eine ölartig harzige Beschaffenheit an. Die Vorlage wird nochmal erneuert und nun stark erhitzt, wobei schwere weisse Dämpfe auftreten, die sich wie eine Flüssigkeit aus einem Gefäss ins andere giessen lassen und sich als weisser Beschlag an den Glaswänden allmählich ansetzen. Als Rückstand hinterbleibt in der Retorte schwarze, lockere Kohle.

Sämtliche Anteile des Destillates besassen saure Reaktion und die ersteren liessen deutlich den stechenden Geruch der Ameisensäure erkennen, die dann durch die Reduktion von Silberlösung noch näher bestimmt wurde. Auch gab ein Teil der Flüssigkeit mit Soda neutralisiert und zur Trockne gebracht, mit Arsentrioxyd Kakodylreaktion; es war also ebenfalls Essigsäure gebildet worden.

Die zweite dunkelbraune Fraktion hatte typischen Furfurolgeruch neben einem ranzigen und schwach brenzlichen, der wahrscheinlich von Buttersäure und theerartigen Produkten herrührte. Die filtrierte, ver-

[1]) loc. cit.

dünnte alkoholische Lösung gab mit Anilinacetat eine karmoisinrote Färbung; Phenol und Salzsäure wurde blau violett.

Der letzte Teil des Destillates, braune und dicke Tropfen, besass Phenolgeruch. Anscheinend war die Menge zu gering, da keine weiteren Reaktionen erhalten wurden.

Das Sublimat oder der weisse Beschlag an der Glaswandung war löslich in Alkohol, Aether und Wasser, gab mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag und färbte sich mit Eisenchlorid grün, welche Färbung mit Ammoniak in Violett überging. Auch wurde ammoniakalische Silberlösung reduziert und hatten die nochmals sublimierten Krystallnadeln den Schmelzpunkt 104°, wodurch also Brenzkatechin vorlag.

B. Petroläther-Extrakt.

C. Zay[1]) erhielt aus dem ätherischen Auszuge der Blüten eine Substanz, welche den Verbindungen aus der Gruppe der Cholesterine sehr ähnlich erschien. Nach seiner Angabe bildet der in der Wärme erhaltene ätherische Auszug eine schöne, goldgelbe Flüssigkeit von säuerlicher Reaktion, die von Aether befreit, einen gelbbraunen, schwach riechenden Rückstand hinterlässt. Beim Behandeln mit absolutem Alkohol scheiden sich blassgelbe Flocken aus, welche durch wiederholte Behandlung mit heissem Alkohol und darnach mit warmem Natrium- oder Kaliumhydroxyd gereinigt wurden. Man dampft zur Trockne, löst in Wasser, schüttelt mit Aether aus, destilliert Aether ab und nimmt mit Alkohol auf. Bei wiederholter Behandlung erhält man schliesslich silberglänzende, leichte Blättchen vom Schmelzpunkte 63,5—64°, leicht löslich in Aether,

[1]) loc. cit.

Benzin, Chloroform und warmem Alkohol; mit Schwefelsäure färbt sich die Substanz nicht rot.

Der Versuch von C. Zay wurde, um eine vollständige Trennung des Fettes, welches dieser unerwähnt lässt, von den Kohlenwasserstoffen resp. Cholesterinen und Fettalkoholen durchführen zu können, in nachstehender Weise abgeändert:

Die Fettmasse wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit 5% alkoholischer Kalilauge während sechs Stunden in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade im Sieden erhalten, der Alkohol abdestilliert, hierauf das Produkt mit grobem Bimsteinpulver zur Trockne gebracht und der Rest der Feuchtigkeit durch Schwefelsäure im Exsiccator entfernt. Das erhaltene hellbraune Seifenprodukt wurde nun im Soxhlet'schen Apparate mit Petroläther solange ausgezogen, bis dieser farblos ablief.

I. Kohlenwasserstoffe.

Nach Verdunsten des Petroläthers hinterblieb eine gelb gefärbte Masse, die nochmals mit wenig Kaliumhydroxyd und Wasser zur Trockne gebracht wurde, um Spuren von unverseiftem Fett beseitigen zu können. Beim Behandeln mit Aether im Scheidetrichter entstand eine klare, gelbe Lösung, während sich die Verunreinigungen absetzten. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde mit heissem Alkohol aufgenommen, welcher bis auf einen geringen Rückstand alles löste. Der beim Erkalten ausfallende Körper stellte nach dem Trocknen eine sich fettig anfühlende, weisse Masse dar, welche noch keinen konstanten Schmelzpunkt besass. Zur weiteren Reinigung wurde diese in heissem Aceton gelöst, im Dampftrichter filtriert und zur Krystallisation beiseite gestellt. Die abfiltrierten und getrockneten Krystallblättchen zeigten nach wiederholtem

Umkrystallisieren aus Aceton einen Schmelzpunkt von 61°; beim Erhitzen auf dem Platinbleche verbrannten sie mit heller russender Flamme ohne Rückstand. Um zu entscheiden, ob ein Alkohol, Fettalkohol — Cholesterin hat einen bedeutend höheren Schmelzpunkt — oder ein Kohlenwasserstoff vorlag, wurde eine Probe zwei Stunden lang mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt, wobei jedoch keine Lösung eintrat. Durch den Mangel an Additionsfähigkeit für Brom oder Schwefelsäure wurde die Abwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe festgestellt. Die Elementaranalyse bestätigte ebenfalls das Vorhandensein eines Kohlenwasserstoffes; dieselbe ergab:

angewandte Substanz 0,2041

$CO_2 = 0{,}6395$ C = 85,45%

$H_2O = 0{,}2626$ H = 14,39%

In der Literatur finden sich einige Angaben über das Vorkommen von festen Kohlenwasserstoffen in Blüten und anderen Pflanzenteilen, welche hier kurz erwähnt sein mögen. Es wurde nachgewiesen:

In Polyporus officin. S. P. 45°

Nach J. Schmieder[1]) $C_{22}H_{46}$

In Papaver Rhoeas S. P. 53°

Nach F. Wiedmann[2]) C 84,48%; H 15,37%

desgl. S. P. 56°

C 84,86%; H 15,27%

desgl. S. P. 62,5°

C 84,66%; H 15,50%.

In Heracleum gigant. (Früchte) S. P. 61—63°

nach H. Gutzeit[3])

In Blüten von Carthamus tinct. S. P. 62°

---

[1]) Lieb. Jahresber. 1886, 2, 1823.

[2]) Dissert. München 1901.

[3]) Ber. 21, 1888, 2881.

nach W. Gohde[1]) $C_{15}H_{32}$; $C_{23}H_{48}$;
$C_{23}H_{58}$ (C 85,59%, H 14,30%).

In Blüten von Arnica mont. S. P. 63°
nach B. Boerner[2]) C 84,07%, H 15,92%

In Blüten von Anthemis nobil. S. P. 63°
nach L. Nandin[3])

In Blüten von Calendula offic. S. P. 63°
nach F. Wirth[4]) C 85,61%, H 14,53%

In Wiesenheufett S. P. 65°
nach J. Koenig u. J. Kiesow[5]) C 84,96%, H 15,28%

In Pastinaca sativa (Früchte) S. P. 64—71°
nach H. Gutzeit[6])

In Heracleumsphondylium (Früchte) S. P. 65—71°
nach H. Gutzeit[7])

In den Gelbschoten S. P. 70,5—70,8°
nach F. Isernhagen[8])

Im Safran S. P. 71°
nach O. Schuler[9]) C 84,94%, H 14,84%.

In der Tomate S. P. 71,5°
nach C. Ehring[10]) C 84,81%, H 14,84%.

In Polyporus offic. S. P. 125°
nach J. Schmieder[11])

In Cascara sagrada, Phlox Carolin. und anderen Phlox-Arten S. P. 196°
C 87,90%, H 12,02%[12])

---

[1]) Dissert. München 1900.
[2]) Dissert. Erlangen 1891.
[3]) Lieb. Jahresber. 1884, 1, 527.
[4]) Dissert. Erlangen 1891.
[5]) Ber. 6,500.
[6]) u. [7]) Ber. 21, 1888, 2881.
[8]) Dissert. München 1902.
[9]) Dissert. München 1898.
[10]) Dissert. München 1896.
[11]) Lieb. Jahresber. 1886, 2, 1823.
[12]) Ber. 21, 1888, 2598.

Nach dieser Uebersicht scheinen Kohlenwasserstoffe als normale Bestandteile der gelben, gelbroten und roten Blüten vorzukommen. Es ist daher interessant, dass sich auch in der dunkelvioletten Blume der Althaea rosea ein Kohlenwasserstoff nachweisen liess. Letzterer ist neben dem Farbstoff in der Blüte vorhanden als Bestandteil des Fettes, das mittelst Petroläther extrahiert werden konnte, ohne dass der Farbstoff gelöst odert verändert wurde. Dies sei erwähnt entgegen der Annahme, dass die Kohlenwasserstoffe in einem innigen Zusammenhange mit dem Farbstoffe selbst stünden, was bei manchen Pflanzenfarbstoffen, dadurch möglich erscheint, dass bei der Kalischmelze derselben noch Kohlenwasserstoffe gefunden wurden und der Farbstoff selbst sich als eine Cholesterinverbindung erwies und meist auch in gleichen Lösungsmitteln, wie die Kohlenwasserstoffe löslich war[1]).

Nachdem in letzter Zeit festgestellt war, dass nicht nur ein einzelner Kohlenwasserstoff, sondern häufig ein Gemenge solcher in den Blüten gefunden wird, so wurde der grösste Teil des erhaltenen Kohlenwasserstoffes einer fraktionierten Destillation im Vacuum unterworfen. Als Aufnahmegefäss diente ein kleiner Fraktionskolben, in dessen obere Oeffnung ein Thermometer befestigt wurde, während das seitliche Ansatzrohr in einem cylindrischen Glasgefässe endigte. In letzterem befanden sich zur Aufnahme des Destillates auf einer drehbaren Holzscheibe eine Anzahl Glascylinder. Der Apparat stand mit einem Manometer und dieses mit der Saugpumpe in Verbindung. Die Fraktionierung erfolgte bei 0 mm Quecksilberstand und wurden vier Fraktionen erhalten:

---

[1]) Schuler, Bestandteile des Safrans, Dissertation. München 1898.

I.	Fraktion	220—230°
II.	„	230—255°
III.	„	255—270°
IV.	„	270—290°

Die Anteile der drei ersten Fraktionen waren von weisser Farbe, die der vierten etwas gelblich. Die zwischen 230—255° destillierenden Teile waren so gering, dass sie nicht weiter berücksichtigt wurden. Sie stellten wahrscheinlich ein Gemenge der benachbarten Fraktionen dar und zeigten einen Schmelzpunkt von 55°. Die anderen Produkte schmolzen bei:

I. 53,5°; III. 59°; IV. 62°.

Von diesen drei Fraktionen wurden die Molekulargewichte nach der kryoskopischen Methode zu ermitteln gesucht, um mit Hülfe der gefundenen Schmelzpunktgraden feststellen zu können, welche Kohlenwasserstoffe vorlagen. Als Lösungsmittel diente reines, thiophenfreies Benzol, dessen Konstante gleich 50 ist.

Fraktion I:

angewandte Substanz = 0.3678
Gewicht des Lösungsmitttels = 24,9026
Prozentgehalt der Lösung = 1,47
Depression des Erstarrungspunktes = 0,21

$$M = 50 \cdot \frac{1.47}{0,21} = 350$$

Fraktion III:

angewandte Substanz = 0,3919
Gewicht des Lösungsmittels = 23,6102
Prozentgehalt der Lösung = 1,66
Depression des Erstarrungspunktes = 0,22

$$M = 50 \cdot \frac{1,66}{0,22} = 377.$$

Fraktion IV:

angewandte Substanz = 0,3615

Gewicht des Lösungsmittels = 25,1430

Prozentgehalt der Lösung = 1,43

Depression des Erstarrungspunktes = 0,18

$$M = 50 \cdot \frac{1{,}43}{0{,}18} = 397.$$

Gefunden wurden somit:

I.	S. P. 53,5°	Molekulargewicht	350
II.	„ 59°	„	377
III.	„ 62°	„	397

Beim Vergleiche der bisher bekannten normalen höheren Paraffine findet man, dass die Schmelzpunktgrade zweier aufeinanderfolgender Glieder um ungefähr 3° differieren. Der bekannte Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{50}$ hat einen Schmelzpunkt von 51°; addiert man hierzu die Zahl 3°, so erhält man theoretisch die Zahl 54° als Schmelzpunkt für das Pentacosan, dessen Molekulargewicht 352 beträgt. Gefunden wurden hiefür die Werte 53,5° und 350. Durch weitere Addition von 2 mal 3° zu 53,5° kommt man zu der Zahl 59,5° als Schmelzpunkt des Heptacosans, welches ein Molekulargewicht von 380 aufweist. Diese beiden Zahlen decken sich mit den oben angeführten. In der gleichen Weise erhält man endlich den Schmelzpunkt 62,5° für das Octacosan, das ein Molekulargewicht von 394 erfordert und für welches die Werte 62° und 397 ermittelt wurden, wodurch also das Vorhandensein der drei Kohlenwasserstoffe Pentacosan, Heptacosan und Octacosan in den Blüten von Althaea rosea festgestellt ist.

Mit dem bei 62° schmelzenden Paraffin, welches in grösserer Menge gewonnen werden konnte, wurde eine Chlorierung durchgeführt. In seine Lösung in Tetrachlormethan wurde bei Gegenwart von Jod zwei Tage lang Chlor eingeleitet. Nachdem das Tetrachlor-

methan abdestilliert war, wurde in dem Rückstand die gebildete Salzsäure durch wenig Soda abgestumpft und mit Aether ausgeschüttelt. Es hinterblieb beim Verdunsten des Aethers ein wachsähnlicher, farbloser Körper vom Schmelzpunkte 51°. Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

angewandte Substanz 0,2987

$AgCl = 0{,}0989$ $Cl = 8{,}18\%$

Das Monochlorprodukt $C_{23}H_{57}Cl$ verlangt 8,27% Chlor.

Aus dem Reste des chlorierten Kohlenwasserstoffes wurde der zugehörige Alkohol hergestellt durch längeres Schmelzen mit Kali in Silbertiegel. Die in Wasser gelöste Schmelze wurde mit Aether extrahiert und gab nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung und wiederholtem Umkrystallisieren einen Körper vom Schmelzpunkte 55°. Dieser wurde nach der Methode von Hell behandelt, um einen Rückschluss auf den ursprünglichen Kohlenwasserstoff zu ermöglichen, indem er, innig mit Natronkalk gemischt in einseitig geschlossener Glasröhre auf 300° erhitzt wurde. Hierbei entwickelt sich Wasserstoff, welcher ein entsprechendes Volumen Luft verdrängt, das an einem in geeigneter Weise angebrachten Eudiometer gemessen wird. Die Umsetzung erfolgt nach der Theorie:

$$R\,CH_2OH + NaOH = R\,COONa + 2\,H_2.$$

Es ergab sich Folgendes:

angewandter Alkohol = 0,1538

Barometerdruck = 720 mm

Temperatur = 17° C.

Abgelesenes Volumen = 18,7 ccm H

Reduziertes Volumen = 16,7 ccm H

Gefundener Wasserstoff = 0,001496 g.

Hiernach berechnet sich das Molekulargewicht des Alkohols $C_{23}H_{57}OH$ auf 414; die Theorie verlangt 410.

Die Rückstände der Einwirkung des Natronkalkes auf den Alkohol, welche das entsprechende fettsaure Natriumsalz enthalten mussten, wurden mit verdünntem Alkohol extrahiert und mit alkoholischem Baryumacetat gefällt. Der fettsaure Baryt wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet. Angewandt wurden davon 0,1102 g zu einer Baryumbestimmung, welche 0,0263 g $BaSO_4$ ergab, das 14,04% Ba entspricht. Das Molekulargewicht des Baryumsalzes ist demnach 990 und stimmt annähernd überein mit der Formel $(C_{23}H_{55}O_2)_2Ba = 984$.

Die Elementaranalyse der gefundenen drei Kohlenwasserstoffe ergab folgende Resultate

für $C_{25}H_{52}$:

angewandte Substanz 0,1112
$CO_2 = 0{,}3468$ C = 85,06%
$H_2O = 0{,}1472$ H = 14,81%

für $C_{37}H_{56}$:

angewandte Substanz 0,1188
$CO_2 = 0{,}3708$ C = 85,12%
$H_2O = 0{,}1571$ H = 14,79%

für $C_{23}H_{58}$:

angewandte Substanz 0,1142
$CO_2 = 0{,}3571$ C = 85,28%
$H_2O = 0{,}1516$ H = 14,85%.

II. Fett.

Die bei der Extraktion mit Petroläther zurückgebliebenen Seifen wurden mit heissem Alkohol aufgenommen und die Lösung nach dem Erkalten filtriert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Auslaugen mit Wasser erfolgte bei Siedehitze die Zersetzung der Seifen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Fettsäuren schieden sich hierbei als hellbraune, schmierige Massen an der Oberfläche der Flüssigkeit ab und wurden durch

wiederholtes Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreit. Die so gereinigten Produkte wurden in heissem Alkohol gelöst und durch Fällen mit alkoholischem Bleiacetat die Bleisalze hergestellt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und mit Aether übergossen, um die in Aether löslichen Salze der ungesättigten Fettsäuren von den unlöslichen der gesättigten Säuren zu trennen. Bis auf einen kleinen Rückstand löste sich alles; der Aether wurde nun abdestilliert und die zurückbleibenden Bleisalze mit Sodalösung gekocht, wodurch die entsprechenden Natronsalze sich bildeten und in Lösung gingen. Durch Zusatz von Schwefelsäure wurden im Filtrat die Fettsäuren als gelbe Oelschicht in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine gelbe, ölige Flüssigkeit, welche mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure die Elaidinreaktion gab und auch in einem Kältegemisch erstarrte. Ein anderer Teil wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Baryumacetat gefällt. Das ausgeschiedene Salz wurde getrocknet, gewogen und in entsprechender Weise in Baryumsulfat übergeführt. Die angewandte Substanz betrug 0,4500 g und es fanden sich 0,1494 g $BaSO_4$, das einem Gehalte von 19,54% Ba entspricht. Es lag somit Oelsäure vor, deren Baryumsalz 19,63% Ba verlangt.

Die in Aether ungelöst gebliebenen Bleisalze der gesättigten Fettsäuren waren so gering, dass sie nicht weiter untersucht wurden.

Um festzustellen, an welchen Alkohol die Oelsäure ursprünglich gebunden war, wurde eine Probe der Seifen mit Schwefelsäure zersetzt und mit Baryumkarbonat die überschüssige Säure abgestumpft. Das Filtrat wurde eingedampft und entwickelte der Rückstand beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat Acrolein, das an

seinem charakteristischen, stechenden Geruch zu erkennen war.

Das untersuchte Fett ist also hauptsächlich ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit Oelsäureglycerinester.

Das Ergebnis der im Vorstehenden beschriebenen Experimentalstudien ist Folgendes:

1. Der Farbstoff ist durch Bleiacetatlösung fällbar und durch Auswaschen des Niederschlages und Zerlegen mit Schwefelwasserstoff unter bestimmten Voraussetzungen zu erhalten. Als Molekularformel darf $C_{14} H_{24} O_9$ angenommen werden, welches Molekül eine Methoxylgruppe einschliesst. Er bildet Salze mit Kalium, Ammoniak, Baryum und Blei.

2. Die Einwirkung von Brom liefert eine Tribromverbindung von der Formel $C_{14} H_{18} O_9 Br_3$, in welcher sich durch Alkali zwei Bromatome gegen zwei Hydroxyle ersetzen lassen.

3. Der Farbstoff bildet eine Triacetylverbindung von der Formel $C_{14} H_{18} O_9 (CH_3 CO)_3$, aus der sich der ursprüngliche Farbstoff regenerieren lässt. Desgleichen geht er eine Tribenzoylverbindung ein mit der Formel $C_{14} H_{18} O_9 (C_6 H_5 CO)_3$.

4. Der Farbstoff besitzt Glykosidcharakter und liefert bei der Spaltung mit Säuren oder Alkalien Protokatechusäure nebst ihrem Amid, Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure.

5. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Pikrinsäure und Blausäure, während Chromsäuregemisch zu Kohlendioxyd, Essig- und Buttersäure führt. Oxydation in alkalischer Lösung liefert Paraoxybenzaldehyd.

6. Die trockene Destillation des Farbstoffes giebt als Destillat Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Furfurol und ein Phenol, als Sublimat Brenzkatechin.

7. Der aus den Blüten mittelst Petroläther extrahierbare fettartige Körper enthält vorwiegend die Kohlenwasserstoffe Pentacosan, Heptacosan und Octacosan neben Triolein; diese stehen zum Farbstoffe selbst in keiner Verbindung.

Der Farbstoff hat Phenolcharakter und kann aufgefasst werden als eine mit Dextrose kombinierte esterartige Verbindung der Protokatechusäure. Dies wird bewiesen durch die Bildung einer Brom-, Acetyl- und Benzoylverbindung, ferner durch das Vorhandensein von Methoxylgruppen und durch die bei der Spaltung, Oxydation und trockenen Destillation erhaltenen Produkte.

München,
Laboratorium für angewandte Chemie der
Kgl. Universität.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Obermedizinalrat Hofrat Professor Dr. A. Hilger, für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Crecelius, wurde am 8. Juli 1874 zu Früchtbeboren als Sohn des Landwirts Theodor Crecelius. Nach Besuch des Gymnasiums zu Weilburg, trat ich im März 1892 in die Apotheke zu Katzenelnbogen ein und bestand im März 1895 das pharmazeutische Gehilfenexamen in Wiesbaden. Hierauf konditionierte ich ein Jahr in Caub und zwei Jahre in Opladen. Im April 1898 bezog ich die Universität München, bestand im Oktober 1899 das pharmazeutische Staatsexamen und verblieb bis Ende des Semesters. Von 1. April 1900 bis dahin 1901 leistete ich meine Dienstzeit im kgl. Garnisonlazarett Trier ab. Das Sommersemester 1901 studierte ich an der Universität München Chemie und machte das Verbandsexamen. Von Oktober 1901 bis dahin 1902 konditionierte ich in Remscheid und Dortmund, bezog zum Wintersemester 1902/03 wieder die Universität München, wo ich am 16. Februar 1904 das Examen rigorosum bestand.